

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010953610 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1996-450560/199645

Related WPI Acc No: 1995-246720; 1996-367228; 1999-143490

XRAM Acc No: C96-141180

XRFX Acc No: N96-379996

Liq. compsn. for ink set for image forming - contains cationic material  
having specified mol. wt. distribution, providing high density image and  
good fixability on paper

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No  | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 8224955 | A    | 19960903 | JP 95151694 | A    | 19950619 | 199645 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 94316578 A 19941220; JP 94285257 A  
19941118

Patent Details:

| Patent No  | Kind | Lan | Pg | Main IPC    | Filing Notes |
|------------|------|-----|----|-------------|--------------|
| JP 8224955 | A    |     | 21 | B41M-005/00 |              |

Abstract (Basic): JP 8224955 A

A liq. compsn. contains (A) a cationic material and has at least one peak in each range which differs from each other in the mol. wt. when a distribution of the mol. wt. is measured by gel permeation chromatography (GPC). The peaks are due to (a).

Also claimed are (1) an ink set consisting of the above liq. compsn. and yellow, magenta, cyan, black, red, blue and/or green ink; (2) forming of image by adhering the above liq. compsn. on at least an image-forming area of a recording medium and imparting an anionic cpd.-contg. ink on the recording medium by ink jet process; and (3) an image-forming equipment which comprises primary recording unit for the liq. compsn. and sec. recording unit for the anionic cpd.-contg. ink.

ADVANTAGE - The ink set provides a high image density, good fixing properties on paper, good quality of letters and good water resistant image.

Dwg.0/12

Title Terms: LIQUID; COMPOSITION; INK; SET; IMAGE; FORMING; CONTAIN; CATION  
; MATERIAL; SPECIFIED; MOLECULAR; WEIGHT; DISTRIBUTE; HIGH; DENSITY;  
IMAGE; FIX; PAPER

Derwent Class: A97; G02; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; C09D-011/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07D; G02-A04A; G05-F03

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02C; T04-G07

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; P0000

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q8786 Q8775; Q9999 Q8797 Q8775; K9643 K9621; B9999  
B5094 B4977 B4740

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-224955

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所             |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------------------|
| B 4 1 M 5/00              |       |        | B 4 1 M 5/00  | E                  |
| B 4 1 J 2/01              |       |        | C 0 9 D 11/00 | P S Z              |
| // C 0 9 D 11/00          | P S Z |        | B 4 1 J 3/04  | 1 0 1 Y<br>1 0 1 Z |

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平7-151694

(22) 出願日 平成7年(1995)6月19日

(31) 優先権主張番号 特願平6-285257

(32) 優先日 平6(1994)11月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平6-316578

(32) 優先日 平6(1994)12月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 倉林 豊

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 城田 勝浩

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 高橋 勝彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丹羽 宏之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体組成物、インクセット及びこれを用いた画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【目的】 画像濃度が高く、紙上での定着性及び文字品位に優れ、ブリーディングを抑え、耐水性に優れた画像が得られるインクセットを提供する。

【構成】 少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、前記カチオン性物質が、GPCを使用して測定した分子量分布のピークを分子量の異なる2つの領域に少なくとも1つずつ有することを特徴とする液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも1つのインクを含むことを特徴とするインクセット及びこれらを適用する画像形成方法及びその装置である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カチオン性物質を含む液体組成物であって該液体組成物は、その分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー (GPC) で測定した時に分子量の異なる領域のそれぞれに少なくとも 1 つのピークを有し、該ピークは該カチオン性物質由来のものであることを特徴とする液体組成物。

【請求項 2】 前記領域の 1 つが分子量 1000 以下の範囲にあり、且つ他の領域が分子量 1500 以上の範囲にある請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 3】 前記カチオン性物質を 0.05~20 重量%の範囲で含有する請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 4】 前記カチオン性物質が少なくとも 2 種類以上の化合物からなる請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 5】 前記カチオン性物質のうち少なくとも一種が界面活性剤である請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも 1 つのインクとを組み合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアンの 3 色のインクとを組み合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの 4 色のインクとを組み合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項 9】 インクがアニオン性化合物を含む請求項 6 乃至 8 の何れかに記載のインクセット。

【請求項 10】 インクがアニオン性基を有する水溶性染料を含む請求項 6 乃至 8 の何れかに記載のインクセット。

【請求項 11】 インクが顔料とアニオン性化合物とを含む請求項 6 乃至 8 の何れかに記載のインクセット。

【請求項 12】 アニオン性化合物が分子量 1000 以上の高分子物質である請求項 9 又は請求項 11 に記載のインクセット。

【請求項 13】 アニオン性化合物が界面活性剤である請求項 9 又は請求項 11 に記載のインクセット。

【請求項 14】 請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程 (A) と、少なくともアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット方式により前記記録媒体に付与する工程 (B) を含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 15】 前記インクジェット方式がオンデマンド型インクジェット方式である請求項 14 に記載の画像形成方法。

【請求項 16】 前記液体組成物をインクジェット方式により記録媒体に付着させる請求項 14 に記載の画像形

成方法。

【請求項 17】 前記インクジェット方式がインクに熱エネルギーを作用させるインクジェット方式である請求項 14 乃至 16 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 18】 工程 (A) を工程 (B) に先立って行う請求項 14 に記載の画像形成方法。

【請求項 19】 工程 (A) を工程 (B) の後に行う請求項 14 に記載の画像形成方法。

【請求項 20】 請求項 6 乃至 13 の何れかに記載のインクセットとインクジェット手段とを有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 21】 請求項 1 乃至 5 の何れかに記載の液体組成物の収納部及び吐出手段を有する第 1 の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有するインクの収納部及び吐出手段を有する第 2 の記録ユニットとを備えたことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 22】 前記吐出手段がインクジェット手段である請求項 21 に記載の画像形成装置。

【請求項 23】 カチオン性物質を含む液体組成物であって、該液体組成物はその分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー (GPC) で測定したときに分子量 1000 以下及び 1000 を越えるフラクションを有する分子量分布を示すものであって、該分子量 1000 以下のフラクション及び分子量 1000 を越えるフラクションに該カチオン性物質を含むことを特徴とする液体組成物。

【請求項 24】 該カチオン性物質に基づく分子量が連続的に分布している請求項 23 に記載の液体組成物。

【請求項 25】 分子量 1000 以下のフラクションに含まれるカチオン性化合物が界面活性剤である請求項 23 に記載の液体組成物。

【請求項 26】 分子量 1000 以下のフラクションに含まれるカチオン性化合物がカチオン性オリゴマーである請求項 23 に記載の液体組成物。

【請求項 27】 分子量 1000 以下のフラクション及び分子量 1000 を越えるフラクションの少なくとも一方に該カチオン性物質に基づく GPC のピークを有する請求項 23 に記載の液体組成物。

【請求項 28】 請求項 23 に記載の液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも 1 つのインクとを組合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項 29】 請求項 23 に記載の液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアンの 3 色のインクとを組合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項 30】 請求項 23 に記載の液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの 4 色のインクとを組合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項 31】 請求項 23 に記載の液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程

(A)、及び少なくともアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット方式により該記録媒体に付与する工程(B)を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項32】 前記工程(A)を工程(B)に先立って行う請求項31記載の画像形成方法。

【請求項33】 前記工程(A)を工程(B)の後に行う請求項31記載の画像形成方法。

【請求項34】 請求項23に記載のインクセットとインクジェット手段を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項35】 請求項24に記載のインクセットとインクジェット手段を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項36】 請求項23に記載の液体組成物の収納部及び吐出手段を有する第1の記録ユニットと少なくともアニオン性化合物を含有するインクの収納部及び吐出手段を有することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、インクによるカラー画像の形成において生じるブリーディングを低減し、耐水性のある画像を得る技術に関し、とりわけインクジェット方式を利用した画像形成方法及びその装置、更には、これ等に適用する液体組成物及びインクセットに関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて記録を行うものである。特に、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報、特公昭61-59914号公報において開示された吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化が容易に実現でき、高解像度、高品質の画像を高速で記録できる。

【0003】 しかしながら、従来のインクジェット記録に用いられるインクは一般に水を主成分とし、これに乾燥防止、目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤を含有したものが一般的で、このようなインクを用いて普通紙に記録を行った場合、十分な定着性が得られなかったり、記録紙表面の填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像が発生したりした。また特にカラー画像を得ようとした場合には、複数の色のインクが紙に定着する以前に次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分では色が滲んだり、不均一に混ざり合って(以下、この現象をブリーディングと呼ぶことにする)満足すべき画像が得られなかった。

【0004】 定着性を高める手段として特開昭55-65269号公報には、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加することが開示されている。又特

開昭55-66976号公報には揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。

【0005】 しかし、前者の方法ではインクの記録紙への浸透性が高まる結果、定着性、ブリーディングについてはある程度向上するものの、インクとともに色材も記録紙の奥深くまで浸透してしまうために画像濃度、彩度が低下したりするなどの不都合が発生するほか、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、エッジのシャープさが低下したり、解像度が低下したりする問題も発生した。一方、後者の場合には、前者の不都合に加え、記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生しやすく好ましくないものであった。

【0006】 さらに、上述した問題点を改善するために、記録インクの噴射に先だって記録媒体上に画像を良好にせしめる液体を付着させる方法が提案されている。

【0007】 例えば特開昭63-60783号公報には、塩基性ポリマーを有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有するインクを記録する方法が開示されており、特開昭63-22681号公報には、反応性化学種を含む第1の液体と該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む液体を記録媒体上で混合する記録方法が開示されており、更に、特開昭63-299971号公報には1分子あたり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有したインクを記録する方法が開示されている。又特開昭64-9279号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体を付着させた後、アニオン性染料を含有したインクを記録する方法が開示されている。

【0008】 さらに特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先だって付与するという方法が開示されている。

【0009】 しかし上記いずれの方法も染料自体の析出により画像のにじみの抑制や耐水性を向上させようとするものであり、前述したカラーインク間のブリーディング抑制効果も不十分であり、又析出した染料が記録紙上で不均一に分布しやすいために記録紙のバルブ繊維に対する被覆性が悪く画像の均一感が低下することになる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記実情に鑑みて下記5点の課題を解決するためになされたものである。すなわち普通紙に対するインクジェット記録を行う場合、(1)良好な定着性を有しながら文字品位も良好であること、(2)十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性が高いこと、又、特に普通紙に対するカラー画像形成時において、(3)ブリーディングを防止すること、(4)色再現性が良好であり、高精細な画像が得られること、(5)記録画像の耐水性を完全にすること、である。

【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】 即ち本発明の液

体組成物は、カチオン性物質を含む液体組成物であって該液体組成物は、その分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定した時に分子量の異なるフラクションのそれぞれに少なくとも1つのピークを有し、該ピークが該カチオン性物質由来のものであることを特徴とする。

【0012】本発明の液体組成物は、カチオン性物質を含む液体組成物であって、該液体組成物はその分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定したときに分子量1000以下及び1000

を越えるフラクションを有する分子量分布を示すものであって、該分子量1000以下のフラクション及び該分子量1000を越えるフラクションに該カチオン性物質を含むことを特徴とする。

【0013】本発明のインクセットは、カチオン性物質を含む液体組成物であって該液体組成物は、その分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定した時に分子量の異なる領域のそれぞれに少なくとも1つのピークを有し、該ピークは該カチオン性物質由来のものである液体組成物と、イエロー、マゼン

タ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも1つのインクとを組合わせたことを特徴とする。

【0014】本発明のインクセットは、カチオン性物質を含む液体組成物であって、該液体組成物はその分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定したときに分子量1000以下及び1000を越えるフラクションを有する分子量分布を示すものであって、該分子量1000以下のフラクション及び該分子量1000を越えるフラクションに該カチオン性物質を含む液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも1つのインクとを組合わせたことを特徴とする。

【0015】また本発明の画像形成方法は、（A）カチオン性物質を含む液体組成物であって該液体組成物は、その分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定した時に分子量の異なる領域のそれぞれに少なくとも1つのピークを有し、該ピークは該カチオン性物質由来のものである液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程、及び

（B）少なくともアニオン性基を有する染料含有するインクまたはアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット方式により該液体組成物を付着させた記録媒体に付与する工程を有することを特徴とする。

【0016】本発明の画像形成方法は、（A）カチオン性物質を含む液体組成物であって、該液体組成物はその分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定したときに分子量1000以下及び1000を越えるフラクションを有する分子量分布を示すものであって、該分子量1000以下のフラクション

及び該分子量1000を越えるフラクションに該カチオン性物質を含む液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程、及び（B）少なくともアニオン性基を有する染料含有するインクまたはアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット方式により該液体組成物を付着させた記録媒体に付与する工程を有することを特徴とする。

【0017】さらに本発明の画像形成装置はカチオン性物質を含む液体組成物であって該液体組成物は、その分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定した時に分子量の異なる領域のそれぞれに少なくとも1つのピークを有し、該ピークは該カチオン性物質由来のものである液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーン

の少なくとも1つのインクとを組合わせたインクセットとインクジェット手段を有することを特徴とする。

【0018】本発明の画像形成装置は、カチオン性物質を含む液体組成物であって、該液体組成物はその分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定したときに分子量1000以下及び1000を越えるフラクションを有する分子量分布を示すものであって、該分子量1000以下のフラクション及び該分子量1000を越えるフラクションに該カチオン性物質を含む液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーン

の少なくとも1つのインクとを組合わせたインクセットとインクジェット手段を有することを特徴とする。

【0019】更にまた本発明の画像形成装置はカチオン性物質を含む液体組成物であって該液体組成物は、その分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定した時に分子量の異なる領域のそれぞれに少なくとも1つのピークを有し、該ピークは該カチオン性物質由来のものである液体組成物の収納部と吐出手段を有する第1の記録ユニット及びアニオン性化合物を含むインクの収納部と吐出手段を有する第2の記録ユニットとを具備することを特徴とする。

【0020】本発明の画像形成装置は、カチオン性物質を含む液体組成物であって、該液体組成物はその分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定したときに分子量1000以下及び1000を越えるフラクションを有する分子量分布を示すものであって、該分子量1000以下及び該分子量1000を越えるフラクションに該カチオン性物質を含む液体組成物の収納部と吐出手段を有する第1の記録ユニット及びアニオン性化合物を含むインクの収納部と吐出手段を有する第2の記録ユニットとを具備することを特徴とする。

【0021】そして本発明の実施態様によって得られる効果として良好な定着性と文字品位を有し、十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性の高いインクジェット



記録を行うことが出来、特に、普通紙に対するカラー画像形成時においてブリーディングを防止でき、色再現性が良好で耐水性に優れた高精細な画像を得ることが出来る。

【0022】次に本発明の実施態様を図面を用いて詳細に説明する。

【0023】本発明において液体組成物は、インクジェット記録に用いる液体組成物であって該液体組成物は、カチオン性化合物を含有し、該液体組成物の分子量分布をゲルパーメーションクロマトグラフィーで測定した時に分子量1000以下の領域及び分子量1000を超える領域に該カチオン性物質を含むフラクションを有することが好ましい。係る液体組成物としては例えばその分子量をゲル・パーメーション・クロマトグラフィーで測定した時にカチオン性物質の複数のフラクションを有するものが好ましく、図9及び図10に示したように分子量の異なる領域、具体的には例えば分子量で1000以下及び1000を超えるフラクションのそれぞれに分子量のピークを有しそのピークがカチオン性物質由来のものである液体組成物や、図11や図12に示した様に分子量1000以下及び1000を超えるフラクションを有し、且つその分子量1000以下のフラクション及び分子量1000を超えるフラクションに該カチオン性物質を含む液体組成物が挙げられる。

【0024】なおかかる液体組成物が上記したような効果を示す理由は明らかでないが、下記の(1)、(2)の現象の少なくとも1つが生じてその結果上記の作用効果を奏するものと考えられる。

【0025】(1)アニオン基を有する水溶性染料の場合、該液体組成物中のカチオン性物質の低分子成分がイオンの、分子的相互作用により該染料と結合し溶液相から分離を起こし染料の凝集体を形成する。またアニオン性化合物を含有する顔料インクの場合にも、該液体組成物中のカチオン性物質の低分子成分がイオンの、分子的相互作用により該顔料と結合し分散破壊が起こり顔料の凝集体が形成される。

【0026】そして次に該染料の凝集体、または顔料の凝集体が該カチオン性物質の高分子成分に吸着され、より大きなサイズの凝集体を形成し、紙等の記録媒体の繊維の隙間に入り込みにくくなることで記録媒体上での染料または顔料の移動度が、溶媒の移動度よりも極めて小さくなる。そしてこの反応が極めて高速で起こる為、上述の高品位のインクジェット記録が可能となる。

【0027】(2)アニオン基を有する水溶性染料の場合、該液体組成物中のカチオン性物質の低分子成分がイオンの、分子的相互作用により該染料と結合し溶液相から分離を起こし染料の凝集体を形成する。またアニオン性化合物を含有する顔料インクの場合にも、該液体組成物中のカチオン性物質の低分子成分がイオンの、分子的相互作用により該顔料と結合し分散破壊が起こり顔料の

凝集体が形成される。

【0028】そして該カチオン性物質の高分子成分が記録媒体の繊維の隙間を小さくし、該凝集体が繊維の隙間に入り込みにくくなる為、記録媒体上での染料または顔料の移動度が、溶媒の移動度よりも極めて小さくなり上述の高い品位のインクジェット記録が可能となる。

【0029】特に、色材として顔料を用いた場合、記録紙表面でインク中の顔料が凝集することで、その隠蔽力が増加して、発色性及び画像濃度の向上が著しい。

【0030】同時に上述したようなメカニズムにより生成した低分子カチオン性物質とアニオン性染料、又は、顔料インク中のアニオン性化合物と顔料とカチオン性物質の高分子成分とで形成される凝集体は粘性が大きくなり、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述したフルカラーの画像形成時のように隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても互いに混じり合うようなことはなく、ブリーディングも起りにくい。又、上記凝集体は本質的に水不溶性であり形成された画像の耐水性は非常に向上する。

【0031】又本発明を実施するにあたっては、従来技術のように分子量の大きいカチオン性高分子物質を使用する必要がない。したがって、カチオン性物質を含む液体組成物の粘度が増大することがないので、該液体組成物をインクジェット記録ヘッド、特にオンデマンド型のサーマルインクジェット記録ヘッドを使用して記録媒体に付着させようとした場合に、周波数応答性、安定した吐出体積、安定した吐出速度等の吐出特性に対して有利であり、また、多価の金属塩を使用する必要がないので、コゲーションの問題も発生しない等の利点も本発明の別の効果として挙げられる。

【0032】上記分子量の異なるカチオン性物質を含有する液体組成物としては、前記した様にGPCで測定した時に複数のフラクション、例えば低分子領域と高分子領域とにフラクションを有し、そのそれぞれのフラクションにカチオン性化合物が含まれていることが好ましく、例えば図9、図10に示したように低分子領域と高分子領域のそれぞれに少なくとも1つのカチオン性物質由来のピークを有する液体組成物や、図11、図12に示したように単一のピークを有し且つ低分子領域から高分子領域にわたり広い分子量分布を示す液体組成物であって低分子領域と高分子領域のフラクションの両方にカチオン性化合物を含む液体組成物や単一のピークを有し且つ低分子領域から高分子領域にわたり広い分子量分布を示す液体組成物であって低分子領域から高分子領域まで連続的な分子量分布を示すカチオン性化合物を含有する液体組成物が挙げられる。

【0033】ここで図9に示した様な分子量分布を有する液体組成物において、複数のフラクションのうち低分子側のフラクションに含まれるカチオン性物質として、例えば該液体組成物の分子量分布において分子量1000

0以下、特に200以上800以下、更には300以上800以下のフラクションに含まれる様な物質とした場合、高品位のインク画像を得る上で好ましい。

【0034】これはインクに含まれるアニオン性基を有する水溶性染料またはアニオン性化合物と該液体組成物が共存した場合に速やかに結合体を形成し該インクの移動度を制限せしめ、溶媒の記録媒体への浸透に追従してインクが記録媒体中に拡散、浸透して行くのを抑えることが出来る為であると考えられる。

【0035】また該低分子成分としてその分子量分布が単分散に近いものが好適に使用出来、例えば分子量1000以下の領域にピークを有する物が好適に用いられる。なおカチオン性物質の低分子成分として分子量分布を持たない物質を用いる場合には化学式から求められる分子量を分子量分布のピークの位置とみなす。

【0036】次にカチオン性物質の低分子成分の具体例としては、1級乃至2級乃至3級アミン塩型の化合物、具体的にはラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリンアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等の他、第4級アンモニウム塩型の化合物、具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド等があり、更にピリジニウム塩型化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等、更には、イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等があり、更に第二級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的にはジヒドロキシエチルステアリンアミン等が好ましい例として挙げられる。

【0037】さらに本発明では、あるpH領域においてカチオン性を示す両性界面活性剤も使用でき、具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤、 $RNHCH_2-CH_2COOH$ 型の化合物があり、ペタイン型の化合物、例えばステアリンジメチルペタイン、ラウリルジヒドロキシエチルペタイン等が挙げられる。もちろんこれらの両性界面活性剤を使用する場合にはそれらの等電点以下のpHになるように液体組成物を調整するか、記録媒体上でインクと混合した場合に該等電点以下のpHになるように調整するかのいずれかの方法をとることが好ましい。

【0038】以上カチオン性物質の低分子成分の例を挙げたが、本発明にて使用することのできる化合物は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。

【0039】他のカチオン性化合物の低分子成分の例としては、例えば後述するカチオン性高分子成分のモノマーやオリゴマーが挙げられる。

【0040】次にカチオン性物質の高分子成分としては、該液体組成物の分子量分布をGPCを用いて測定した

ときに分子量が1000を越えた領域、特に1500以上、更には1500以上10000以下の領域のフラクションに含まれる様なカチオン性物質がであることが、インクの高速での定着及び高品位のインク画像を得る上で好ましい。

【0041】ここでカチオン性物質の高分子成分としては、例えば分子量1500以上の領域に分子量のピークを有する様な単分散に近いものが好適に使用出来る。

【0042】カチオン性物質の高分子成分の具体例としては、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、キトサン及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物又は部分中和物を挙げることが出来るが、これらに限定されることが言うまでもない。例えばこれらの高分子物質の分子量分布のピークの位置が1000を越える領域、例えば1500以上10000以下の領域に少なくとも1つ存在すれば、本発明を実施する際にその効果は十分である。

【0043】尚、本発明における高分子物質の分子量とは、特に断わらない限り、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）を使用して求めた平均分子量のことを指し、ポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量のことをいう。

【0044】また（2）のカチオン性高分子物質の別の具体例として、ノニオン性高分子物質の一部をカチオン化した化合物を用いても良い。

【0045】具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート4級塩との共重合体、アクリルアマイドとアミノメチルアクリルアマイド4級塩との共重合体等を挙げることが出来るが、もちろんこれらの化合物に限定されないことは言うまでもない。

【0046】更に、上述したカチオン性の高分子物質は水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルションの様な分散体であってもかまわない。

【0047】次に図11及び図12に示した様な分子量分布のカチオン性物質を含有する液体組成物について説明する。

【0048】図11に示した分子量分布を有する液体組成物の実施態様は、分子量1000以下に分子量分布のピークを有し且つ分子量1000を越える領域にもフラクションを有し、分子量1000以下及び分子量1000を越えるフラクションにカチオン性化合物を含むものである。

【0049】そしてこのような液体組成物に用いる様なカチオン性物質としては、分子量が低分子領域から高分子領域にまで広く分布している物質が好適に用いられる。

【0050】具体的には該液体組成物の分子量分布を測定したときに、低分子領域の側では分子量1000以下、特に分子量800程度、更には分子量300程度のフラクションにもカチオン性物質が含有され、また高分

子領域の側では分子量1000を越える領域、特に1500以上、更には1500以上10000以下の領域のフラクションにもカチオン性物質が含有されている様な液体組成物を与えるカチオン性化合物が好ましい。

【0051】そして係るカチオン性化合物は、単一のくり返し単位を有する1種類のカチオン性の多分散ポリマーで達成してもよく、または2種若しくはそれ以上の異なる構造のカチオン性ポリマーの混合物で達成しても良い。そしてこのようなカチオン性物質としては、例えば上記のカチオン性物質の高分子成分として用いられるポリマーであって分子量分布が広がる様に合成したポリマーあるいはポリマーとオリゴマーの混合物などが挙げられる。

【0052】該液体組成物においてカチオン性物質の低分子成分と高分子成分との混合割合は、材料に応じて適宜調整すれば良いが、例えば重量基準で10:1~1:10、特に5:1~1:5、更には1:1~1:5の範囲とした場合インク画像の耐水性を向上させることが出来、またブリーディングを十分抑制出来、更には画像のエッジシャープネスを向上させることが出来る。

【0053】該液体組成物中のカチオン性物質の量も、材料に応じて該液体組成物が上記の作用を奏する様に適宜決定することが出来るが、例えば重量基準で0.05~20重量%、特に0.5~5重量%とした場合インクジェット記録に適した液体組成物の物性、例えば粘度や表面張力などを制御する上で好ましい物である。

【0054】つぎに前記液体組成物を構成するその他の成分について具体的に述べる。

【0055】前記液体組成物は前述したカチオン性物質の他に、水、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤を含んでもよい。水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。

【0056】上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、液体全重量の5~60重量%、さらに好

ましくは、5~40重量%が好適な範囲である。

【0057】この他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の浸透性を調整する上で特に重要である。

【0058】本発明で述べる液体組成物とは、記録インクの色調を変えない範囲の色調を有するものである。この液体組成物の物性として好適な範囲は25℃付近で、pHは3~12、好ましくは3~8、より好ましくは3~5であり、表面張力は10~60dyn/cm、好ましくは10~40dyn/cmであり、粘度は1~30cpsである。

【0059】次に、本発明に用い得る記録インクについて説明する。

【0060】本発明に用い得る記録インクは、上述したアニオン性基を有する水溶性染料と水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含む。

【0061】本発明で使用するアニオン性基を有する水溶性染料としては、カラーインデックス(COLOUR INDEX)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定はない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えばスルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも含まれる。

【0062】インクに使用する水溶性有機溶剤としては、前記液体組成物に使用される水溶性有機溶剤が同様に使用できる。該水溶性有機溶剤の含有量の好適な範囲についても同様である。又、インクの好適な物性範囲についても、前記液体組成物の場合とまったく同様である。

【0063】又、さらに本発明の効果を一層効果的に実施するために、インクに以上説明した成分の他に、アニオン性の界面活性剤あるいはアニオン性の(好ましくは分子量:1000以上の)高分子物質を添加してもよい。あるいは、前記両性界面活性剤をその等電点以上のpHに調整して使用しても良い。アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等、一般に使用されているものは使用出来る。又、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、あるいは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることが出来るが、もちろんこれらに限定されない。

【0064】次に、本発明に用い得るインクの別の実施形態について説明する。

【0065】この記録インクは、顔料及びアニオン性化合物の他、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化

防止剤等を必要に応じて含む。ここでアニオン性化合物は、顔料の分散剤であっても良いし、顔料の分散剤がアニオン性化合物でない場合、分散剤とは別のアニオン性化合物を添加してもよい。勿論、分散剤が、アニオン性化合物である場合でも、更に他のアニオン性化合物を添加してもよい。

【0066】本発明で使用する顔料に特に限定はないが、例えば以下に説明する顔料が好適に使用される。

【0067】まず、ブラック顔料インクに使用されるカーボンブラックとしては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が、15から40ミリミクロン、BET法による比表面積が、50から300平方メートル/g、DBP吸油量が、40から150ml/100g、揮発分が0.5から10%、pH値が2から9を有し、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 40、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上三菱化成製）、RAVEN1255（コロニヤ製）、REGAL400R、REGAL660R、MOGUL L（キャボット製）、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（デグッサ）等の市販品を使用することが出来る。また、本発明のために新たに試作されたものでもよい。イエローインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83、マゼンタインクとして使用される顔料としては、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122、シアンインクとして使用される顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられるが、本発明のために新たに製造されたものでも使用可能である。上述した顔料はインク全量に対して、1~20重量%、好ましくは、2~12重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0068】本発明で使用するインク中の顔料の分散剤は、水溶性樹脂ならどんなものでも使用可能だが、重量平均分子量は1000から30000の範囲が好ましい。さらに、好ましくは、3000から15000の範囲である。具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等の疎水性単量体、または、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれる二つ以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト共重合体、あるいは、ランダム共重合体、また、これらの塩等が挙げられる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶でアルカリ可溶性樹脂である。さらに、親水性単量体からなるホモポリマーまた、それらの塩でも良い。また、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用することが可能である。しかし、アルカリ可溶性の樹脂を用いた場合の方が、分散液の低粘度化が可能で、分散も容易であるという利点がある。前記、水溶性樹脂は、インク全量に対して、0.1から5重量%の範囲で使用されることが好ましい。

【0069】更に本発明のインクは、好ましくは、インク全体が中性又は、アルカリ性に調製されていることが、前記水溶性樹脂の溶解性を向上させ、一層の長期保存安定性に優れたインクとすることができるので望ましい。pHが7から10の範囲にあれば更に好ましい。

【0070】また、pH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や、鉱酸があげられる。

【0071】以上のごとき、顔料及び水溶性樹脂は水溶性媒体中に分散または溶解される。上記の本発明に用い得る顔料系インクにおいて好適な水性媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0072】また、その他、水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピ

レングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2、6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキル基が2-6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；Nメチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等があげられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0073】さらに、吐出安定性を得るためにはエタノール、あるいは、イソプロピルアルコールを1%以上添加することが効果的である。これはこれら溶剤を添加することによって記録液の薄膜抵抗体上での発泡をより安定に行うことができるからと考えられる。しかし、これら溶剤を過剰に加えると印字物の印字品位が損なわれるという欠点が生じるため、これら溶剤の適切な濃度は3-10重量%であることがわかった。さらにこれら溶剤の効果として、分散液にこれら溶剤を添加することにより、分散時における泡の発生を抑え、効率的な分散が行えることがあげられる。

【0074】本発明のインク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインク全重量の3-50重量%の範囲であり、好ましくは、3-40重量%の範囲であり、使用する水はインク全重量の10-90重量%、好ましくは30-80重量%の範囲である。

【0075】分散剤が、アニオン性高分子ではない場合、上述した顔料を含むインクに更に、アニオン性化合物を添加する必要がある。本発明で好適に使用されるアニオン性化合物としては、顔料分散剤の項で説明したアルカリ可溶性樹脂等の高分子物質の他、低分子アニオン性界面活性剤が挙げられる。

【0076】低分子アニオン性界面活性剤の具体的な例としては、スルホコハク酸ラウリルニナトリウム、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステルニナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ニナトリウム、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩、カルボキシル化ポリオキシエチレントリデシルエーテルナトリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウ

ム、アルキル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【0077】以上のようなアニオン性物質の好適な使用量としては、インク全量に対して、0.05から10重量%の範囲であり、更に好適には、0.05から5重量%である。

【0078】又、本発明のインクは、上記の成分のほかに必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を添加することができ、さらに、市販の水溶性染料などを添加することもできる。

【0079】界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種または2種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01から5重量%が望ましい。この際、インクの表面張力は30dyne/cm以上になるように活性剤の添加量を決定することが好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示すことは、本発明のような記録方式においてはノズル先端のぬれによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のズレ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

【0080】以上で説明したような顔料系インクの作成方法としては、はじめに、分散樹脂、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記に掲げたような成分を加え、攪拌してインクとする。

【0081】又、アルカリ可溶性樹脂を使用する場合、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが必要である。樹脂を溶解させるアミンあるいは塩基の量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミンあるいは塩基量の1倍以上添加することが必要である。このアミンあるいは塩基の量は以下の式によって求められる。

【0082】アミンあるいは塩基の量(g) = (樹脂の酸価 \* アミンあるいは塩基の分子量 \* 樹脂量(g)) / 5600

更に、顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行くと分散効率が良い。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進するものである。

【0083】アルカリ可溶性樹脂を使用した場合の分散液に添加される塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、あ

るいは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましい。

【0084】一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら如何なるものでも良いが、例えば、ボールミル、サンドミルなどが挙げられる。

【0085】その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノールミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

【0086】本発明を実施するにあたって使用する記録媒体については特に制限されるものではなく、従来から使用されているコピー用紙、ボン紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。もちろんインクジェット記録用に特別に作成したコート紙やOHP用透明フィルムも好適に使用されるし、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用可能である。

【0087】本発明の画像形成方法としては、記録媒体上で前記液体組成物とインクが共存できる方法であれば良く、液体組成物とインクのいずれを先に記録媒体に付与するかは問題ではない。

【0088】本発明で言う画像の形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の1から5ドット程度離れた領域のことを指す。

【0089】液体組成物を記録媒体に付着せしめる方法としては、スプレー、ローラー等によって、記録媒体の全面に付着せしめる方法が考えられるが、インクが付着する画像形成領域及び画像形成領域の近傍にのみ選択的且つ均一に付着せしめることが可能なインクジェット方式により行われるのが好ましい。

【0090】液体組成物を記録媒体に付着せしめてから、インクを付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、本発明をより一層効果的に実施するためには、数秒以内、特に好ましくは1秒以内であることが好ましい。これは、インクを先に記録媒体に付着させてから、液体組成物を付着させる場合についても同様である。

【0091】無色又は淡色の液体組成物を記録媒体に付着せしめる方法としては、種々のインクジェット方式を用いることができるが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する、いわゆるオンデマンド型のサーマルインクジェット方式である。

【0092】なお、本発明に用いるカチオン性化合物の分子量分布はあらかじめ各々単独でGPC測定を行っても良いし、液体組成物そのものの分子量分布を測定した後、少なくともアニオン性基を有する染料が含まれる十分な量のインクと前記液体組成物をビーカー内で混合攪拌し、沈殿物を取り除いた後に再びGPC測定を行い、

インク混合前とインクを混合して沈殿物を取り除いた後のGPCの測定結果を比較して、インク中の染料によって沈殿して系内から取り除かれた成分の分子量分布から求めても良い。

【0093】次いで、本発明に用いる記録装置について説明する。本発明には記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する、いわゆるオンデマンド型のサーマルインクジェット方式が好ましい。その装置の主要部である記録ヘッドの構成を図1、図2、図3に示す。

【0094】ヘッド13はインクを流路を形成したガラス、セラミック、又はプラスチック等と感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。

【0095】記録インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス2-3を形成している。

【0096】ここで、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカスが吐出し、オリフィス22より記録液滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等27と図1において説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。

【0097】尚、図1はインク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0098】図4に、該ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。

【0099】図4において、61はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。さらに63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61、及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【0100】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐

出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と揺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続(図示せず)している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0101】51は被記録材を挿入するための給送部、52はモータ(図示せず)により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて、排紙ローラー53を配した排出部へ排出される。

【0102】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に吐出するように移動する。

【0103】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0104】前記の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0105】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(図示せず)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容する吸収体である。

【0106】インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0107】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジが別体となったものに限らず、図6に示すごときそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【0108】図6において、70は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中の

インクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることができる。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口であるこの記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに変えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【0109】さて、本発明の画像形成方法を実施する場合には、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを5つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図7はその一例である。81、82、83、84はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。又、85は液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。又、液体組成物はそれに先立ち、少なくとも各色の記録インクが記録紙に付着する部分にあらかじめ付着させておく。図7では記録ヘッドを5つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図8に示した様に1つの記録ヘッドでイエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインク、液体組成物を液流路を分けて行う場合も好ましい。

【0110】もちろん、液体組成物とインクの記録順が上記した順序とは逆になるようなヘッドの配置をとっても良い。

【0111】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。

【0112】(液体組成物の作成) 以下に示す成分を混合溶解した後、ポアサイズが0.22ミクロンのメンブレンフィルター(商品名:フロロポアフィルター、住友電工製)にて加圧濾過し、液体組成物AからGを得た。

【0113】(液体組成物Aの組成)

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(商品名:エレクトロストリッパーQE、花王(株)製/Mw=340) 2部

ポリアミンスルホン塩酸塩(商品名:PAS-A-1/日東紡績(株)製)/分子量分布のピークの位置 2000) 10部

チオジグリコール 10部

イオン交換水 85部。

【0114】(液体組成物Bの組成)

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド(商品名:エレクトロストリッパーQE、花王(株)製/Mw=340) 2部

ポリアミンスルホン塩酸塩（商品名；PAS-A-5／日東紡績（株）製／分子量分布のピークの位置 3500） 6部

チオジグリコール 10部

イオン交換水 82部。

【0115】（液体組成物Cの組成）

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名；エレクトロストリッパーQE、花王（株）製／Mw=340） 2部

ポリアリルアミン塩酸塩（商品名；PAS-92／日東紡績（株）製／分子量分布のピークの位置 5000） 4部

チオジグリコール 10部

イオン交換水 84部。

【0116】（液体組成物Dの組成）

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名；エレクトロストリッパーQE、花王（株）製／Mw=340） 2部

ポリアリルアミン塩酸塩（自社合成）／分子量分布のピークの位置 85003部

チオジグリコール 10部

イオン交換水 85部

（\*）ポリアリルアミンは、機能材料、Vol. 5, 29（1986）に記載の方法に基づき合成を行った。以下、他の実施例についても同様である。

【0117】（液体組成物Eの組成）

ポリアリルアミン（自社合成）分子量分布のピーク位置 800 3部

ポリアミンスルホン塩酸塩（商品名；PAS-A-1／日東紡績（株）製／分子量分布のピークの位置 2000） 10部

チオジグリコール 10部

イオン交換水 77部

（\*）アリルアミンオリゴマーも、機能材料、Vol. 5, 29（1986）に記載の方法に基づき合成を行った。以下、他の実施例についても同様である。

【0118】（液体組成物Fの組成）

ポリアリルアミン（自社合成）／分子量分布のピークの位置 650 5部

ポリアリルアミン塩酸塩（自社合成）／分子量分布のピークの位置 85003部

チオジグリコール 10部

イオン交換水 72部。

【0119】（液体組成物Gの組成）

ベンジルトリー-n-ブチルアンモニウムクロライド（東京化成工業製 試薬グレード／Mw=311） 3部

ポリアリルアミン塩酸塩（自社合成）／分子量分布のピークの位置 85003部

チオジグリコール 10部

イオン交換水 84部。

【0120】（記録インクの作成）

（記録インク1の作成）下記成分を混合し、更にボアサイズが0.22ミクロンのメンブレンフィルター（商品名；フロロボアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過し、記録インク1のイエローインク、シアンインク、マゼンタインク、ブラックインクを得た。

【0121】（記録インク1のイエローインク／Y1）

C. 1. ダイレクトイエロー142 2部

チオジグリコール 10部

アセチレノールEH（川研ファインケミカル製アセチレングリコールEO付加物）

0.05部

イオン交換水 87.95部。

【0122】（記録インク1のシアンインク／C1）上記イエローインクY1におけるC. 1. ダイレクトイエロー 86をC. 1. ダイレクトブルー199 2.5部に変え、イオン交換水を87.45部に変えた以外はY1と同じ組成にした。

【0123】（記録インク1のマゼンタインク／M1）

上記シアンインクC1におけるC. 1. ダイレクトブルー199をC. 1. アシッド92 2.5部に変えた以外はC1と同じ組成にした。

【0124】（記録インク1のブラックインク／Bk1）

上記マゼンタインクM1におけるC. 1. アシッド92 2.5部をC. 1. フードブラック 24.0部に変え、イオン交換水を85.95部に変えた以外はM1と同じ組成にした。

【0125】（記録インク2の作成）記録インク1の各色に各々ジョンソン（株）製スチレン-アクリル共重合体（商品名；ジョンクリル61J；Mw=10000）

を0.5部加えてイオン交換水の量を記録液全量が100部になるように調製した以外は、記録インク1のY1、M1、C1、Bk1と全く同様にして記録インク2のイエローY2、シアンC2、マゼンタM2、ブラックBk2の各色を作成した。

【0126】（記録インク3の作成）記録インク1の各色に各々三洋化成工業（株）製アニオン性界面活性剤

（商品名；ビューライトESS；ポリオキシエチレンアルキル（C12～C16）スルホコハク酸二ナトリウム（2E. O.））を1.0部加えて、イオン交換水の量を記録液全量が100部になるように調製した以外は、記録インク1のY1、M1、C1、Bk1と全く同様にして記録インク3のイエローY3、シアンC3、マゼンタM3、ブラックBk3の各色インクを作成した。

【0127】（記録インク4の作成）

（記録インク4のイエロー／Y4）アルカリ可溶性樹脂（スチレン-アクリル酸-エチルアクリレート；酸価160；重量平均分子量8000）を分散剤として用いて以下のイエロー分散体を作成した。尚、上記アルカリ可溶性樹脂の中和剤としては、モノエタノールアミンを使



用した。アルカリ可溶性樹脂水溶液P1（固形分20重量%） 35部

C. I. ピグメントイエロー 83 24部

トリエチレングリコール 10部

ジエチレングリコール 10部

エチレングリコールモノブチルエーテル 1.0部

イソプロピルアルコール 0.5部

イオン交換水 135部

以上の成分をバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、1mm径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ3時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ、粗大粒子を除去して、平均粒子径100ミリミクロンの分散体を得た。

【0128】上記分散体にイオン交換水100部を加えた後、十分に攪拌してpH9.5のイエローインクY4を得た。

【0129】（記録インク4のシアン/C4）Y4を作成したのと同じアルカリ可溶性樹脂水溶液P1を使用して、下記成分を混合後、Y4を作成したのと同じ条件で分散処理を行った。

【0130】アルカリ可溶性樹脂水溶液P1（固形分20重量%） 30部

C. I. ピグメントブルー15:3 24部

トリエチレングリコール 10部

ジエチレングリコール 10部

エチレングリコールモノブチルエーテル 1.0部

イソプロピルアルコール 3部

イオン交換水 135部

得られた分散体の平均粒子径は、120ミリミクロンであった。

【0131】上記分散液に水100部を加え、十分に攪拌して、pH9.2のシアンインクC4を得た。

【0132】（記録インク4のマゼンタ/M4）Y4を作成したのと同じアルカリ可溶性樹脂水溶液P1を使用して、下記成分を混合後、Y4を作成したのと同じ条件で分散処理を行った。

【0133】アルカリ可溶性樹脂水溶液P1（固形分20重量%） 20部

C. I. ピグメントレッド 122 24部

グリセリン 15部

イソプロピルアルコール 3部

イオン交換水 135部

得られた分散体の平均粒子径は、115ミクロンであった。

【0134】上記分散液に水100部を加え、十分に攪拌して、pH9.4のマゼンタインクM4を得た。

【0135】（記録インク4のブラックインク/Bk4の作成）下記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。

【0136】スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル 50

共重合体（酸価160；重量平均分子量8000）

1.5部

モノエタノールアミン 1.2部

イオン交換水 81.5部

この溶液にカーボンブラックMCF88（三菱化成製）10部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

【0137】

10 分散機 サンドグラインダー（五十嵐機械製）

粉碎メディア ジルコニウムビーズ

粉碎メディアの充填率 50%（体積）

粉碎時間 3時間

更に遠心分離処理（12000rpm、20分間）を行ない、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0138】次に、下記成分を混合し、pH9.5の記録インク4のブラックインクBk4を得た。

【0139】上記分散液 30部

グリセリン 10部

20 エチレングリコール 5部

N-メチルピロリドン 5部

イソプロピルアルコール 2部

イオン交換水 48部。

【0140】（記録インク5の作成）記録インク4における分散剤を同量のポリビニルピロリドンPVP K-15（インターナショナルスペシャリティケミカルス製/Mw=7000）に置き換えた以外は全く同様にしてイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを作成した。

30 【0141】次に上記で得られたインクに三洋化成工業（株）製アニオン性界面活性剤（商品名：ビューライトESS；ポリオキシエチレンアルキル（C12~C16）スルホコハク酸二ナトリウム（2E.O.））を上記各色のインク100部に対して、1.0部添加した後、十分に攪拌して、記録インク5のイエローY5、シアンC5、マゼンタM5、ブラックBk5を得た。

【0142】次に、上記のようにして得られた液体組成物及びインクを用いて、キヤノンPPC用紙に記録を行った。使用したインクジェット記録装置としては、図4に示したのと同様の記録装置を用い、図7に示した5つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。尚、ここで用いた記録ヘッドは、360dpiの記録密度を有し、駆動周波数は、5KHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及び液体組成物については、40pl/dotのヘッドを使用し、ブラックインクについては、記録剤として染料を使用した場合のインクについては80pl/dotヘッドを使用し、記録剤として顔料を使用したインクについては、60pl/dotのヘッドを使用した。

【0143】次ページ第1表に記した液体組成物と記録  
 インク及び両者の印字順の組合せを変えて、夫々印字を  
 行った。

\* 【0144】

【表1】

\*  
 第 1 表

| 実施例 | 液体組成物 | インク | 印字プロセス |
|-----|-------|-----|--------|
| 1   | A     | 1   | Aを先打ち  |
| 2   | A     | 1   | Aを後打ち  |
| 3   | A     | 4   | Aを先打ち  |
| 4   | A     | 4   | Aを後打ち  |
| 5   | B     | 1   | Bを先打ち  |
| 6   | B     | 1   | Bを後打ち  |
| 7   | B     | 4   | Bを先打ち  |
| 8   | B     | 4   | Bを後打ち  |
| 9   | C     | 1   | Cを先打ち  |
| 10  | C     | 1   | Cを後打ち  |
| 11  | C     | 4   | Cを先打ち  |
| 12  | C     | 4   | Cを後打ち  |
| 13  | D     | 1   | Dを先打ち  |
| 14  | D     | 1   | Dを後打ち  |
| 15  | D     | 4   | Dを先打ち  |
| 16  | D     | 4   | Dを後打ち  |
| 17  | E     | 1   | Eを先打ち  |
| 18  | E     | 1   | Eを後打ち  |
| 19  | E     | 2   | Eを先打ち  |
| 20  | E     | 2   | Eを後打ち  |
| 21  | F     | 3   | Eを先打ち  |
| 22  | E     | 3   | Eを後打ち  |
| 23  | E     | 4   | Eを先打ち  |
| 24  | E     | 4   | Eを後打ち  |
| 25  | E     | 5   | Eを先打ち  |
| 26  | E     | 5   | Eを後打ち  |

【0145】

【表2】

(第1表のつづき)

| 実施例 | 液体組成物 | インク | 印字プロセス |
|-----|-------|-----|--------|
| 27  | F     | 1   | Fを先打ち  |
| 28  | F     | 1   | Fを後打ち  |
| 29  | F     | 2   | Fを先打ち  |
| 30  | F     | 2   | Fを後打ち  |
| 31  | F     | 3   | Fを先打ち  |
| 32  | F     | 3   | Fを後打ち  |
| 33  | F     | 4   | Fを先打ち  |
| 34  | F     | 4   | Fを後打ち  |
| 35  | F     | 5   | Fを先打ち  |
| 36  | F     | 5   | Fを後打ち  |
| 37  | G     | 1   | Gを先打ち  |
| 38  | G     | 1   | Gを後打ち  |
| 39  | G     | 2   | Gを先打ち  |
| 40  | G     | 2   | Gを後打ち  |
| 41  | G     | 3   | Gを先打ち  |
| 42  | G     | 3   | Gを後打ち  |
| 43  | G     | 4   | Gを先打ち  |
| 44  | G     | 4   | Gを後打ち  |
| 45  | G     | 5   | Gを先打ち  |
| 46  | G     | 5   | Gを後打ち  |

【0146】記録画像の評価は、以下の方法で行った。

【0147】1. 画像濃度

ベタ画像を液体組成物とブラックのインクで形成し、12時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベスRD915（マクベス社製）にて測定した。評価基準は以下の通りである。

◎：反射濃度が1.30以上

○：反射濃度が1.25以上～1.30未満

△：反射濃度が1.15以上～1.25未満

×：反射濃度が1.15未満。

【0148】2. 定着性

液体組成物とイエロー、マゼンタのインクを用いて、レッドのベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり、地汚れが発生しなくなるまでの時間を記録終了時を時間ゼロとして測定して、定着性の尺度とした。評価基準は以下の通りである。

◎：定着性が20秒未満

○：定着性が20秒以上～30秒未満

△：定着性が30秒以上～40秒未満

×：定着性が40秒以上。

【0149】3. 文字品位

液体組成物とブラックインクを用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。フェザリングがほとんど目立たないものを◎とし、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては、×とした。

【0150】4. プリーディング

キヤノン製カラーバブルジェットプリンターBJC-820J（商品名）の印字モードE（1Pass、片方向印字）と同じ印字モードで、液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのプリーディングの程度を目視により観察した。プリーディングがほとんど発生しないものを◎とし、ややプリーディングが発生するが、実質上問題ないレベルであるものを○とし、それ以外のレベルの物は×とした。

【0151】5. 耐水性

イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のベタ画像及び英数文字を印字し、1時間放置した後、水温20℃の水道水中へ10秒間浸漬した。その後、水からとりだし、そのまま風乾し、目視にて耐水性を評価した。イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのうち、耐水性の最も低いインクを耐水性の評価結果とした。耐水性の評価基準は以下の通りである。

◎：余白部分への記録剤の流れ出しがなく、地汚れがほとんどみられない。英数文字のにじみもほとんど発生していない

○：余白部分への記録剤の流れだしがやや発生し、英数文字がややにじんではいるが実使用上問題ないレベルである

×：余白部分への記録剤の流れだしがひどく、地汚れが著しい。又、英数文字のにじみもひどい

尚、本発明の実施例1及び比較例1を通じて、液体組成物の記録媒体への付着領域は、インクの画像形成領域と同一領域であり、印字のデューティは液体組成物、イン

クのどちらも全て100%である。

【0152】印字評価結果を第2表にまとめた。

\*施例と全く同様の印字試験及び評価を行った。その結果を第3表に示す。

【0153】(比較例)記録インク1から5のインクを用いて、液体組成物を使用しなかったことを除けば、実\*

【0154】

【表3】

第2表

| 実施例 | 画像濃度 | 定着性 | 文字品位 | ブリーディング | 耐水性 |
|-----|------|-----|------|---------|-----|
| 1   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 2   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 3   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 4   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 5   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 6   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 7   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 8   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 9   | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 10  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 11  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 12  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 13  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 14  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 15  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 16  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 17  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 18  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 19  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 20  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 21  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 22  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 23  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 24  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 25  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 26  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |

【0155】

【表4】

(表 2 の つづ き)

| 実施例 | 画像濃度 | 定着性 | 文字品位 | ブリーディング | 耐水性 |
|-----|------|-----|------|---------|-----|
| 27  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 28  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 29  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 30  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 31  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 32  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 33  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 34  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 35  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 36  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 37  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 38  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 39  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 40  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 41  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 42  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 43  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 44  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 45  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 46  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |

【0156】

\* \* 【表 5】

第 3 表

| 比較例 | 画像濃度 | 定着性 | 文字品位 | ブリーディング | 耐水性 |
|-----|------|-----|------|---------|-----|
| 1   | ○    | △   | ○    | ×       | ×   |
| 2   | ○    | △   | ○    | ×       | ×   |
| 3   | △    | ○   | ×    | ×       | ×   |
| 4   | ×    | ×   | ○    | ×       | ○   |
| 5   | ×    | ×   | ○    | ×       | ○   |

【0157】(液体組成物H及びIに用いるポリマーの合成)「機能材料」Vol. 5, 29, (1986)に記載されている方法に基づき、GPCで測定したときに下記の分子量分布を有する2種類のポリアリルアミン塩酸塩を合成した。

【0158】ポリマー(1):分子量分布のピーク位置 900

但し、分子量1000を越えるフラクションが全体の30重量%を占めるもの

ポリマー(2):分子量分布のピーク位置 1400

但し、分子量1000以下のフラクションが全体の20重量%を占めるもの

(液体組成物Hの組成)

ポリマー(1) 6部

ジエチレングリコール 10部

イソプロパノール 10部

イオン交換水 74部

(液体組成物Iの組成)

ポリマー(2) 5部

ジエチレングリコール 10部

イソプロパノール 10部

イオン交換水 75部

以上の様に調製した液体組成物H及びIを用いて下記第4表に示した液体組成物と記録インク及び印字プロセスの組合わせにより実施例47-54を行い得られたインク画像を評価した。上記実施例47-54において用いた記録条件、記録装置及びインク画像の評価方法や評価基準は全て実施例1と同じである。上記実施例47-54で得られたインク画像の評価結果を第5表に示す。

【0159】

【表 6】

第 4 表

| 実施例 | 液体組成物 | インク | 印字プロセス |
|-----|-------|-----|--------|
| 47  | H     | 1   | H先打ち   |
| 48  | H     | 1   | H後打ち   |
| 49  | H     | 4   | H先打ち   |
| 50  | H     | 4   | H後打ち   |
| 51  | I     | 1   | I先打ち   |
| 52  | I     | 1   | I後打ち   |
| 53  | I     | 4   | I先打ち   |
| 54  | I     | 4   | I後打ち   |

【0160】

\* \* 【表7】

第 5 表

| 実施例 | 画像濃度 | 定着性 | 文字品位 | ブリーディング | 耐水性 |
|-----|------|-----|------|---------|-----|
| 47  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 48  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 49  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 50  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 51  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 52  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 53  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |
| 54  | ○    | ○   | ○    | ○       | ○   |

【0161】（比較例）比較例に用いる液体組成物J及びKとして以下の組成物を調製した。 ※ 【0162】

（液体組成物Jの組成）

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名：エレクトロストリッ  
パーQE；花王（株）社製/ Mw=340）： 4部  
チオジグリコール： 10部  
イオン交換水： 86部

（液体組成物Kの組成物）

ポリアミンスルホン塩酸塩（商品名：PAS-A-1、日東紡績（株）社製/  
分子量分布のピーク位置 2000）： 5部  
チオジグリコール： 10部  
イオン交換水： 85部

（なお上記ポリアミンスルホン塩酸塩にはGPCで測定した時に分子量1000以下の成分は認められない）。

【0163】次に上記液体組成物、記録インク及び印字プロセスを下記第6表に示す組合わせて比較例6及び7を行い得られたインク画像を評価した。なお比較例6及

び7で用いた記録条件、記録装置及びインク画像の評価方法や評価基準は全て実施例1と同じである。上記比較例6及び7で得られたインク画像の評価結果を第7表に示す。

50 【0164】

【表 8】

第 6 表

| 比較例 | 液体組成物 | インク | 印字プロセス |
|-----|-------|-----|--------|
| 6   | J     | 1   | Jを先打ち  |
| 7   | K     | 1   | Kを先打ち  |

【0165】

\* \* 【表 9】

第 7 表

| 比較例 | 画 像 濃 度 | 定着性 | 文字品位 | ブリーディング | 耐水性 |
|-----|---------|-----|------|---------|-----|
| 6   | △       | ○   | ×    | ×       | ×   |
| 7   | △       | ×   | ○    | ×       | ○   |

【0166】

【発明の効果】以上説明したように、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行う場合に本発明を実施することで、高速定着、高印字品位、ブリードレス、完全耐水性を満足した画像を得ることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 2】 インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 3】 インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図 4】 インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 5】 インクカートリッジの縦断面図である。

【図 6】 記録ユニットの斜視図である。

【図 7】 本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

【図 8】 本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

【図 9】 本発明にかかる液体組成物の実施態様の分子

量分布の概略説明図である。

【図 10】 本発明にかかる液体組成物の実施態様の分子

量分布の概略説明図である。

【図 12】 本発明にかかる液体組成物の実施態様の分子

量分布の概略説明図である。

【符号の説明】

13 ヘッド

15、28 発熱ヘッド

21 インク

25 記録媒体

40 インク袋

30 44 インク吸収体

45 インクカートリッジ

61 ワイピング部材

65 記録ヘッド

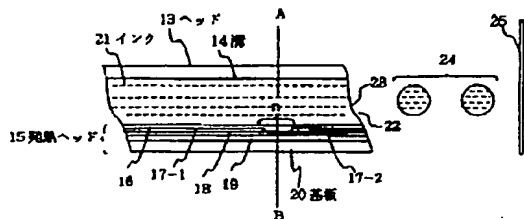
66 キャリッジ

70 記録ユニット

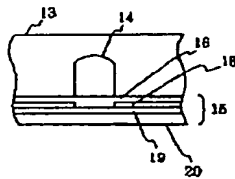
71 ヘッド部

72 大気連通孔

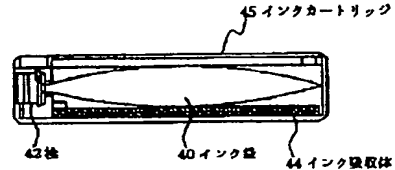
【図 1】



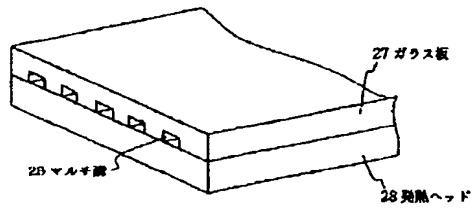
【図 2】



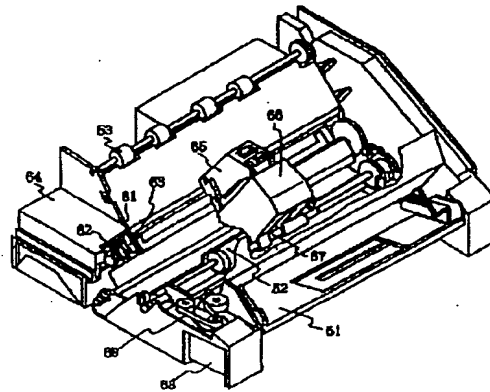
【図 5】



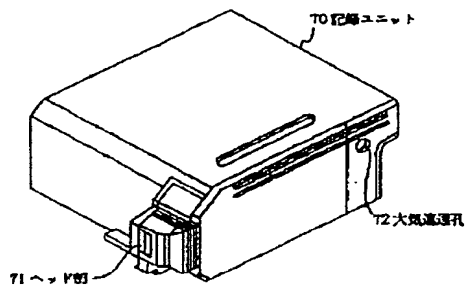
【図3】



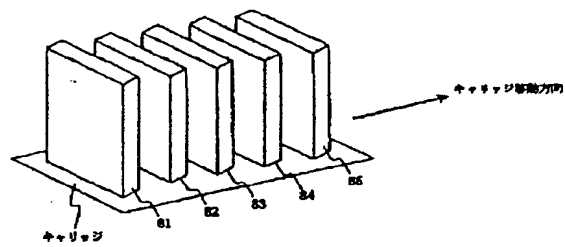
【図4】



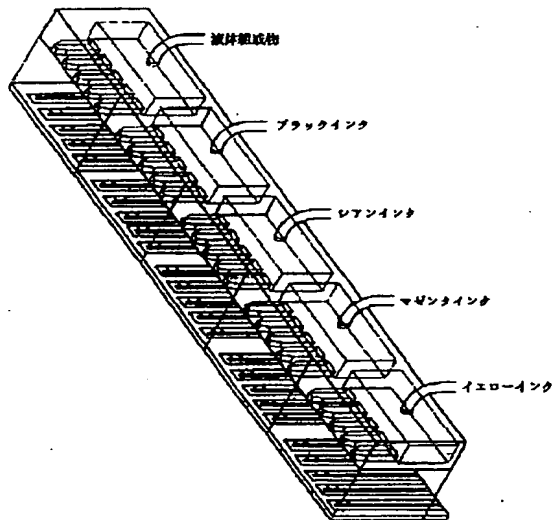
【図6】



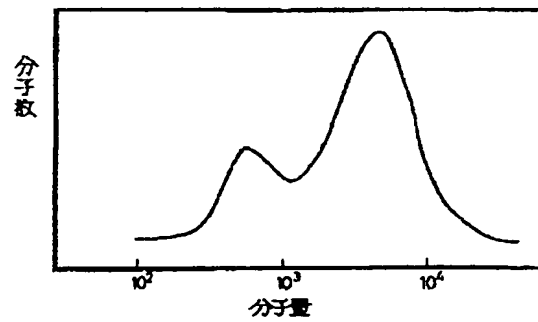
【図7】



【図8】

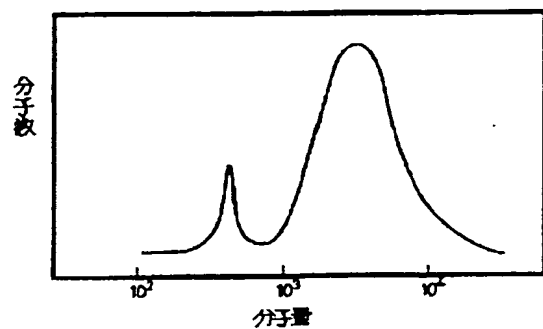


【図9】

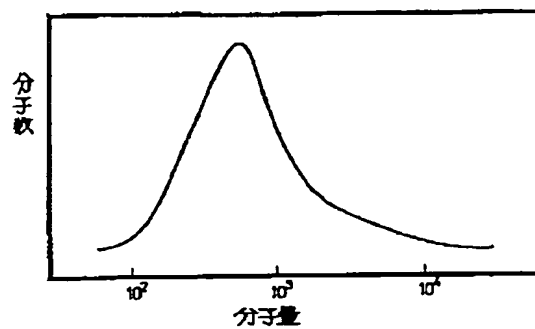




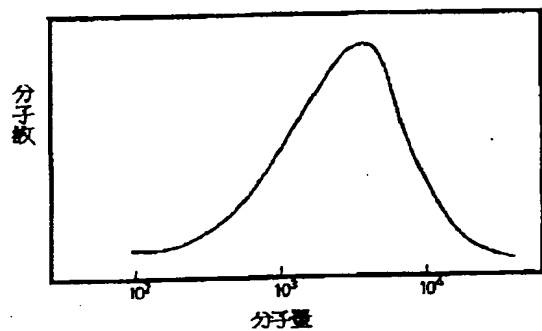
【図10】



【図11】



【図12】



---

フロントページの続き

(72)発明者 村井 啓一  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**